

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. СИРОТА

**ПРИЧИНЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ СИСТЕМЫ
ЖЕЛЕЗО — ЦЕМЕНТИТ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 20 XII 1948)

До настоящего времени остается неясным вопрос о причине существования метастабильной системы железо — цементит наряду со стабильной системой железо — графит. Несмотря на все научное и практическое значение этих систем, вопрос о причинах существования метастабильных состояний при кристаллизации железо-углеродистых сплавов и о причинах существования метастабильной системы железо — цементит в целом, как и подобных систем вообще, до сих пор не только не разрешен, но практически не был даже надлежащим образом поставлен. Нам представляется, что, используя существующую теорию кристаллизации с учетом флуктуации концентрации и объемных изменений, можно дать первоначальное решение этого вопроса и наметить пути его более подробного анализа.

Мы не рассматриваем вопроса о стабильности диаграммы железо — графит и метастабильности диаграммы железо — цементит, поскольку можно полагать установленным, что предел растворимости углерода в аустените при одинаковых температурах в системе железо — графит меньше, чем в системе железо — цементит. Это с термодинамической точки зрения есть необходимое и достаточное основание считать систему железо — графит стабильной, а систему железо — цементит метастабильной. В дальнейшем мы исходим из положения, что практически реализуется та диаграмма состояния, которая соответствует наибольшей скорости кристаллизации фаз из расплава или из твердого раствора.

Рассматривая сравнительную скорость образования, с одной стороны, двумерных и трехмерных зародышей графита и, с другой, цементита в зависимости от состава, мы имеем возможность решить, какие фазы в первую очередь будут выделяться и, таким образом, выяснить, какая из диаграмм состояния в первую очередь будет реализоваться.

В основу дальнейшего рассмотрения мы берем экспериментально определенную диаграмму железо — углерод приблизительно в том виде, как ее приводит Хансен⁽¹⁾, с отклонениями в пределах расхождения между диаграммами, приводимыми Хансеном и Эпштейном⁽²⁾; при этом линия *SE* насыщения аустенита цементитом проходит несколько левее экспериментальных точек Н. П. Чижевского и Н. Шульгина⁽³⁾. Учитывая значительное расхождение в температурах эвтектических линий на диаграммах в вариантах Хансена и Эпштейна по сравнению с диаграммой, построенной по данным Адкока⁽⁴⁾ и Шварца⁽⁵⁾, принятой Американским обществом металлургов⁽⁶⁾, мы

для сравнения сделали пересчет для одного состава, ориентируясь на данные этого последнего варианта диаграммы железо — углерод.

Имея в виду удобство расчета в настоящей работе, мы применяем уравнение Кирхгоффа — Шредера для границ растворимости углерода в аустените, феррите и в расплаве, а именно:

$$\lg c = -\frac{Q}{4,574T} + \text{const.} \quad (1)$$

При этом мы принимаем $\text{const} = 0$. Пользуясь этим уравнением, мы на основании диаграммы состояния определили величины тепловых эффектов растворения графита и цементита в аустените и феррите.

Использованные нами исходные данные сведены в табл. 1.

Таблица 1

Система железо—цементит						Система железо—графит							
Точка	Температура		Содержание углерода		Линия	Подсчит. тепловой эффект ккал/г-атом	Точка	Температура		Содержание углерода		Линия	Подсчит. тепловой эффект ккал/г-атом
	°K	°C	ат. %	вес. %				°K	°C	ат. %	вес. %		
<i>P</i>	1000	727	0,24	0,05	<i>pq</i>	12000	<i>P</i>	1010	737	0,21	0,04	<i>p'q'</i>	12350
<i>S</i>	1000	727	3,74	0,83	<i>SE</i>	7200	<i>S'</i>	1010	737	2,46	0,54	<i>S'E'</i>	7550
<i>E</i>	1413	1140	7,67	1,75			<i>E'</i>	1425	1152	7,0	1,59		
<i>C</i>	1413	1140	17,23	4,3	<i>CD</i>	4930	<i>C'</i>	1425	1152	16,24	4,0	<i>C'D'</i>	5280
<i>E₁</i>	1403	1130	7,47	1,70	<i>SE₁</i>	7250*	<i>E₁'</i>	1408	1135	6,61	1,52	<i>S'E₁'</i>	7600*
<i>C₁</i>	1403	1130	17,23	4,30	<i>C₁D</i>	4880*	<i>C₁'</i>	1408	1135	15,42	3,77	<i>C₁'D₁'</i>	5230*

* На основании диаграммы Fe—C из (6).

Как следует из ранее развитой теории кристаллизации⁽⁷⁾, для скорости зарождения трехмерных зародышей W_3 и двумерных зародышей W_2 в объеме 1 г-атома можно написать следующие выражения:

$$W_3 = \frac{B_3}{n_3} e^{-\frac{A_3 + n_3 (T\Delta S_c - E_d + kTB_3) + u}{kT}}; \quad (2)$$

$$W_2 = \frac{B_2}{n_2} e^{-\frac{A_2 + n_2 (T\Delta S_c - E_d + kTB_2) + u}{kT}}; \quad (3)$$

где A_3 и A_2 — работы образования, соответственно, двумерного и трехмерного зародышей; B_3 и B_2 — константы; ΔS_c — изменения энтропии смешения при превращении, отнесенные к одному атому; u — энергия активации; E_d — энергия упругой деформации как следствие объемных изменений при превращении, отнесенная к одному атому; n_3 , n_2 — число атомов, соответственно, в трехмерном и в двумерном зародыше; $B_2 = \frac{(c_{A_2} - \alpha_A)^2}{2\alpha_A \alpha_B}$, где α_A — концентрация (активность) компонента А в исходном растворе, c_{A_2} — концентрация компонента А в выделяющейся фазе.

Таким образом, не учитывая предэкспоненциальных членов, можно считать, что скорость возникновения трехмерных и двумерных зародышей в значительной мере зависит от величины работы образования этих зародышей, от вероятности флуктуации концентрации компонентов в объеме, соответствующем величине зародыша, от состава исходной фазы до состава в одном случае цементита, а в другом случае — графита, от величины энергии активации и от величины напряжений, появляющихся при возникновении зародышей новой фазы

в результате объемных изменений. Однако роль каждого из перечисленных факторов (членов в экспоненте выражения для скорости процесса возникновения зародышей) далеко не одинакова. Ниже мы ограничиваемся рассмотрением изменения работы образования трехмерных и двумерных зародышей и вероятности флуктуации концентрации, считая, что эти два фактора, в основном, определяют различие скоростей возникновения как двумерных, так и трехмерных зародышей графита и цементита, остальные же факторы либо остаются в обоих случаях примерно одинаковыми, либо роль их при этом относительно невелика.

Числа атомов в трехмерном зародыше n_3 и двумерном зародыше n_2 подсчитываются нами на основании формулы Томсона — Фрейндлиха. При этом мы пользуемся выражениями:

$$n_3 = 0,3 \gamma^3 (T_k / \Delta T)^3, \quad (4)$$

$$n_2 = 0,11 \gamma^2 (T_k / \Delta T)^2. \quad (5)$$

Работа образования двумерных и трехмерных зародышей, отнесенная к kT , подсчитывается по формулам:

$$\frac{A_3}{kT} = 0,15 \gamma^3 \frac{Q}{RT} \left(\frac{T_k}{\Delta T} \right)^2, \quad (6)$$

$$\frac{A_2}{kT} = 0,11 \gamma^2 \frac{Q}{RT} \left(\frac{T_k}{\Delta T} \right). \quad (7)$$

При этом мы предполагаем, что поверхностная энергия на границе раздела фаз может быть связана с теплотой фазового перехода Q соотношением

$$\sigma = \beta Q = \gamma \frac{Q}{6Nd_0^2}, \quad (8)$$

где γ — численный коэффициент порядка единицы, d_0^2 — площадь, приходящаяся на долю одного атома на поверхности раздела фаз. В расчетах мы приняли $\gamma = 1,493$ так, что $c = 0,3 \gamma^3 = 1$, имея в виду исключительно удобство расчета, тем более, что изменение величины γ в небольших пределах не может сколько-нибудь существенно изменить качественные выводы.

На рис. 1 показаны результаты подсчетов изменения работы образования двумерных и трехмерных зародышей графита и цементита в зависимости от состава при температуре $T = 900^\circ \text{K}$. Как видно из приведенных кривых, наибольшая работа образования зародышей для всех составов соответствует зародышам цементита и наименьшая — зародышам графита.

Однако учет вероятности флуктуации концентрации в корне меняет дело. На рис. 2 показано изменение суммы работы образования двумерных зародышей, отнесенной к kT , и слагаемого, характеризующего вероятности флуктуации концентрации ($n_2 B_2$), соответственно для зародышей цементита и графита.

Приведенные результаты подсчетов показывают, что скорость возникновения двумерных зародышей и, следовательно, линейная скорость роста цементитных зародышей при указанной температуре для всех составов оказывается существенно больше, чем скорость возникновения графитных двумерных зародышей. Совершенно аналогичные результаты были получены при подсчете скорости возникновения трехмерных зародышей, а также и при других температурах кристаллизации. Это и является объяснением причины существования метастабильной системы железо — цементит наряду со стабильной системой железо — графит.

Следует отметить, что в реальных условиях работа образования трехмерных зародышей, видимо, лежит ближе к работе образования двумерных зародышей, чем это следует из подсчетов. Это объясняется тем, что могут существовать многочисленные примеси — включения, обладающие структурным и ориентационным соответствием^(8,9) со вновь возникающей фазой. Необходимо также считаться с возможностью автомодефицирования⁽¹⁰⁾, состоящего в том, что, благодаря

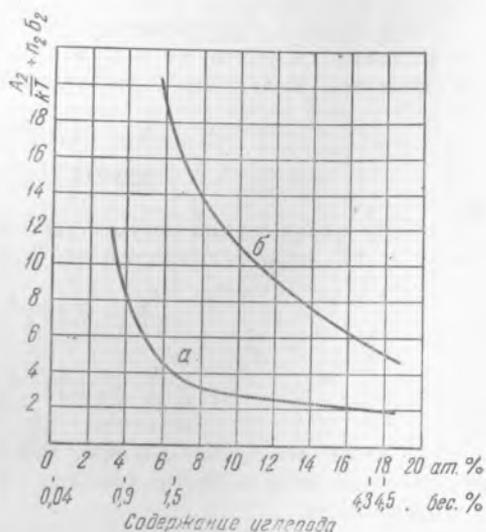
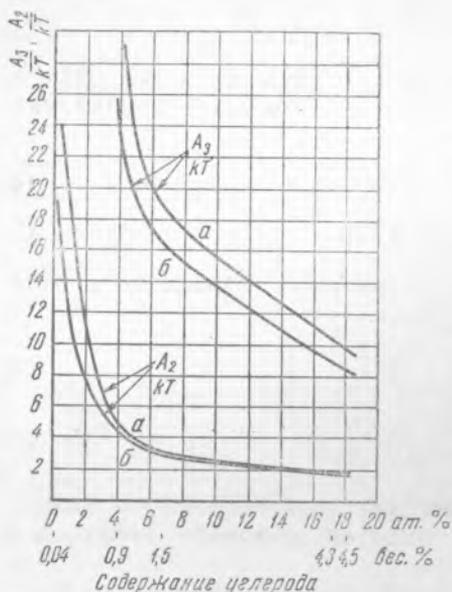


Рис. 1. а — цементит, б — графит. Рис. 2 а — цементит, б — графит. $T = 900^\circ \text{K}$

существованию структурного и ориентационного соответствия исходной фазы со вновь возникающей, работа возникновения трехмерных зародышей новой фазы приближается к работе возникновения двумерных зародышей.

В случае выделения цементита из аустенита можно, как известно^(11,12), установить наличие такого структурного и ориентационного соответствия исходной и возникающей фаз и, следовательно, явления „автомодефицирования“ в указанном выше смысле, в то время как при выделении графита из аустенита такое ориентационное и размерное соответствие исходной и выделяющейся фаз отсутствует. Таким образом, это обстоятельство также способствует выделению цементита из аустенита, но не графита. При кристаллизации из расплава этот фактор, видимо, имеет второстепенное значение.

Поступило
23 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Хансен. Структура бинарных сплавов, под ред. Д. А. Петрова, М., 1941, 1. стр. 351—360. ² S. Epstein, The Alloys of Iron and Carbon, 1, 2, N. Y. and L., 1936. ³ Н. П. Чижевский и Н. Шульгин, Журн. русск. металлург, об-ва, № 4, ч. 1, 457 (1915); J. Iron and Steel Inst., 95, 189 (1917). ⁴ F. Adcock, ibid., 1 (1937). ⁵ H. A. Schwarz, Metal Progress, Okt., 1941 (указание на стр. 511). ⁶ Metal Progress (диаграмма Fe—C), 736 (1943). ⁷ Н. Н. Сирота, ДАН, 51, № 4 (1946); 52, № 2 (1946); 50, 337 и 343 (1945). ⁸ П. Д. Данков, ДАН, 23, 548 (1939). ⁹ П. Д. Данков, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 16, в. 1, 82 (1941). ¹⁰ Н. Н. Сирота, ДАН, 59, № 3 (1948). ¹¹ Т. А. Лебедев, Основные положения новой теории железо-углеродистых сплавов, Л., 1939. ¹² H. Lipson and N. J. Petch, J. Iron and Steel Inst., 142, 95 (1941).